

**Family list****14** family members for:**JP2000129184**

Derived from 10 applications.

- 1 Inks containing glycol ethers and specific polymers for dry time and bleed improvements in ink-jet printing inks**  
Publication info: **DE60010193D D1** - 2004-06-03
- 2 Inks containing glycol ethers and specific polymers for dry time and bleed improvements in ink-jet printing inks**  
Publication info: **DE60010193T T2** - 2005-01-27
- 3 Ink to ink bleed and halo control using specific polymers in ink-jet printing inks**  
Publication info: **DE69915769D D1** - 2004-04-29
- 4 Ink to ink bleed and halo control using specific polymers in ink-jet printing inks**  
Publication info: **DE69915769T T2** - 2005-02-10
- 5 Ink to ink bleed and halo control using specific polymers in ink-jet printing inks**  
Publication info: **EP0997506 A1** - 2000-05-03  
**EP0997506 B1** - 2004-03-24
- 6 Inks containing glycol ethers and specific polymers for dry time and bleed improvements in ink-jet printing inks**  
Publication info: **EP1088866 A1** - 2001-04-04  
**EP1088866 B1** - 2004-04-28
- 7 INK-TO-INK BLEED AND HALO CONTROL EMPLOYING SPECIFIC POLYMER FOR INK-JET PRINTING INK**  
Publication info: **JP2000129184 A** - 2000-05-09
- 8 INK FOR INKJET PRINTING**  
Publication info: **JP2001152063 A** - 2001-06-05
- 9 INK TO INK BLEED AND HALO CONTROL USING SPECIFIC POLYMERS IN INK-JET PRINTING INKS**  
Publication info: **US6281267 B2** - 2001-08-28  
**US2001008908 A1** - 2001-07-19
- 10 INKS CONTAINING GLYCOL ETHERS AND SPECIFIC POLYMERS FOR DRY TIME AND BLEED IMPROVEMENTS IN INK-JET PRINTING INKS**  
Publication info: **US6300391 B2** - 2001-10-09  
**US2001018472 A1** - 2001-08-30






---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**INK-TO-INK BLEED AND HALO CONTROL EMPLOYING SPECIFIC POLYMER FOR INK-JET PRINTING INK**

**Patent number:** JP2000129184  
**Publication date:** 2000-05-09  
**Inventor:** PARAZAK DENNIS P  
**Applicant:** HEWLETT PACKARD CO  
**Classification:**  
**- international:** C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00  
**- european:**  
**Application number:** JP19990298368 19991020  
**Priority number(s):** US19980183219 19981029

**Also published as:**

 EP0997506 (A1)  
 US6281267 (B2)  
 US2001008908 (A1)  
 EP0997506 (B1)  
 DE69915769T (T2)

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000129184**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ink-jet printing ink set providing neither bleed nor halo and excellent in printing property and long-term preservability by allowing a polymer in the first ink to e.g. precipitate when the first and second inks come into contact with each other on the printing medium involved. **SOLUTION:** This ink set comprises: the first ink comprising one or more pH-sensitive polymers of e.g. the formula [R1 is H, a 1-18C (substituted) alkyl, aromatic group or the like; R2 is a carboxylic group having a pKa of 5 to 7.5 or the like; and R3 is a 1-18C (substituted) alkyl, cyclic chain or the like]; and the second ink comprising a multivalent salt of alkaline earth metal salt or the like or having a proper pH value, wherein the polymer in the first ink precipitates/coagulates on the printing medium involved when both the inks come into contact with each other on the medium.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129184

(P2000-129184A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000. 5. 9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-298368	(71) 出願人	398038580 ヒューレット・パカード・カンパニー HEWLETT-PACKARD COM PANY アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル ト ハノーバー・ストリート 3000
(22) 出願日	平成11年10月20日 (1999. 10. 20)	(72) 発明者	デニス・ビー・バラザク アメリカ合衆国オレゴン州97333, コルバ リス, サウスウエスト・レッドトップ・ブ レイス・5581
(31) 優先権主張番号	1 8 3 2 1 9	(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 肇 (外2名)
(32) 優先日	平成10年10月29日 (1998. 10. 29)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷用インクに特殊ポリマーを使用したインク対インクのにじみ及びハロー制御

(57) 【要約】

【課題】 改良されたにじみ及びハローの制御を達成するインクジェット用インクセットの提供。

【解決手段】 本発明のインクセットは少なくとも2つのインクを有し、それらの1つはpH感受性ポリマー及び好ましくは自己分散性の顔料着色剤を含む。非相溶性の無機又は有機塩を含有するか又は適当なpHを有する第2のインクが備えられる。ポリマーは第2のインクとの接触において媒体上に沈殿し、それにより改良されたにじみ及びハローの制御を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一インクと第二インクから成るインクジェット印刷用のインクジェット用インクセットにおいて、前記第一インクが少なくとも1つのpH-感受性ポリマーを含有し且つ前記第二インクが多価塩を含有するか又は適当なpHを有して、前記第一インクと前記第二インクが印刷媒体上で接触する時に前記第一インク中の前記ポリマーが前記印刷媒体上に沈殿／凝析するようにしたことを特徴とするインクジェット用インクセット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット印刷に用いられるインクジェット用インクに関する。より詳細には、本発明は、顔料ベースのインクに対する特殊ポリマーの添加を利用するインク系に関する。これらのポリマーによって、インクジェット印刷に典型的に組み合わせられる色のにじみ及びハロー問題が軽減され、場合によっては除去されることさえある。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット式プリンタは、コンピュータと併用される他方式のプリンタに比べ、低コスト、高品質、及び比較的ノイズの無い選択をもたらすものである。該プリンタは、プレナムから入るインクの出口を備えたチャンバーに抵抗素子を採用している。プレナムは、インク貯蔵用容器に接続されている。複数の該抵抗素子は、プリントヘッドにおいて、プリミティブと呼ばれる特有のパターンに配置される。各抵抗素子は、ノズル板のノズルと組み合わせられ、それを通してインクが印刷媒体の方へ射出されるのである。プリントヘッドと容器をまとめて組立てたものがインクジェットペンを構成する。

【0003】動作に関しては、各抵抗素子が伝導線を通してマイクロプロセッサに接続されており、そこで、電流搬送信号が1つ以上の選択された素子を発熱させる。その加熱によってチャンバーにインク的气泡が生成され、これがノズルを通して印刷媒体の方へインクを射出するのである。この方法で、与えられたプリミティブにおいて複数の該抵抗素子が特定順序に付勢されて、英数字が形成され、区画書込みが行われ、且つその他の印刷機能が媒体上に実現されるのである。

【0004】インクジェット用インクの多くは、ボンド紙、複写紙、及びその他の媒体に様々な色で印刷される時、にじみ及びハローを呈することがある。にじみ及びハローは、印刷中の紙の表面上と紙の中の両方で色が混じる時に起こる。用語“にじみ”(bleed)及び“ハロー”(halo)は、ここで用いられる時、次のように定義される：2つの異なった色のインクが互いに隣り合って印刷される時、その2色間の境界はきれいであり且つ1つの色の他への浸入がないことが望ましい。1つの色が他に浸入するとすると、2色間の境界がぎざぎざになり、

これがにじみと呼ばれるものである。これは、紙繊維に付随する単色インクに関連して、しばしば、“にじみ”を定義するところの従来技術における用語“にじみ”の用法とは対照区別されるものである。染料ベースのインクが顔料ベースのインクに隣接して印刷されると、染料ベースのインクが顔料ベースのインクに浸入して、顔料型インクの形状に沿って白っぽい境目を生ずることがある。これがハローとして知られているもので、ほとんどしばしば、染料ベースのカラーインクが顔料ベースのブラックインクに隣接して印刷される時に観察されるものである。

【0005】にじみに対する従来の解決方法は、大部分、加熱されたプラテン(platen)又はその他の加熱源及び／又は特殊紙の使用に関連していた。加熱されたプラテンは、プリンタのコストを高くする。特殊紙では、普通紙よりコストの高い単一用紙の使用にユーザを制限する。にじみを軽減する別法は、インクの紙中への浸透速度を高めることに関係する。しかし、浸透速度を上げれば、エッジ尖鋭度(edge acuity)が落ち(インクの印刷品質が低下する)。それでも、この方法は、カラー文書の質の重要性が低いいため、カラーインクの印刷には受け入れられている。しかし、印刷品質は、ブラックインクに関しては重要である。そしてそれ故、それに代わるにじみ制御メカニズムが必要とされるのである。

【0006】米国特許第5,428,383号は、第一インク組成における沈殿剤として多価金属塩の使用を包含する多色インクジェット印刷におけるにじみ制御方法を開示している。

【0007】ブラック対イエロー(黄色)の色にじみの特殊問題に関する一つの解決は、米国特許第5,198,023号に開示されており、このケースは、塩化カルシウム及び塩化マグネシウムのような多価カチオンを約1-約10wt%の範囲の濃度でイエローのカチオンに加えてイエローとブラック間のにじみを防ぐのである。しかし、多量の多価カチオンをサーマルインクジェット用インク組成に付加すれば、染料塩の沈殿が誘発され、インク組成の調節がさらに必要となることが確かめられている。米国特許第5,518,534号は、顔料が分散された第一インクと有機酸又は鉍酸の塩を含有した第二インクの使用を開示しており、この場合、前記塩は、前記第一インクと反応して、インク間のにじみを軽減する。しかし、このケースでは、顔料は分散剤の存在を必要とし且つ両インクとも同一のイオン特性をもっていなければならない。

【0008】また、にじみの制御方法は、米国特許第5,730,790号でも開示されている。そのインクジェット用インクは、少なくとも1つの染料ベースのインク組成と少なくとも1つの顔料ベースのインクを含むよう調合される。染料ベースのインクはまた、カチオン界面活性剤を含み、且つ顔料ベースのインクは、負に帯電した分散剤を含む。

【0009】インクジェット用インク間のにじみを減らす別法は、米国特許第5,181,045号に開示されたようなpH-感受性染料の使用を包含する。そこでは、適当なpHを有する隣接インクへのにじみを防ぐpH-感受性染料が開示されている。pH-感受性染料を含むインクの移動は、隣接インクのpHとの接触で染料をそのページ上で不溶性にすることによって防がれる。この方法は、にじみを完全に制御するのに、約4又は5単位のpH差を要する。従って、代表的な約8というpHをもつpH-感受性染料からのにじみを効果的に排除するには、4を超えないpHが要求されよう。

【0010】米国特許第5,679,143号は、上に引用した米国特許第5,181,045号のケースに基づいているが、pH-感受性インク組成に対照するものとして、いわゆる標的インクジェットインク組成に有機酸成分が付加される。その有機酸成分により、にじみ制御に要するpH差が約3単位以下に減らされる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記方法の各々は、それなりに成功しているが、それでも、普通紙上に印刷時、ここで定義されたようなにじみ又はハローを呈することなく、しかも比較的長期の保存性と当該インクについてのその他の望ましい性質を備えたインクジェット印刷用インク組成に対する要求は依然として存在するのである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ある種の顔料ベースのインク、特に自己分散性顔料含有のインクが、特定の且つ十分限定されたpH条件下で又は非相溶性のイオン性物質と接触される時に、不溶性となるポリマー類を含有するところのインクセットが提供される。存在するポリマー類をそのページ上で不溶性になるよう強制することによって、着色剤の移動を抑制し、よって異なった色と色の間のにじみとハローを低減するよう助長する。ポリマー類を不溶性にすることは、ポリマーを溶液から外へ出すか又は沈殿させることによって達成され；これは、ポリマーを適当なpHを有する別のインク又はポリマー類と非相溶性であるインク含有のもの、又はその両方と接触させることによってなされる。

【0013】

【発明の実施の形態】染料と分散された顔料を含む、ある種の着色剤は、特定の且つ十分限定されたpH条件下で又は非相溶性のイオン類の存在で不溶性になるということは知られているが、あるpH条件の下で且つあるイオンの存在において沈殿することが見出された特定のポリマー類の使用は、従来、良好なにじみ制御とは組み合わせられなかった広範な種類の顔料、とりわけ自己分散性顔料の利用を許容する。これらの特定のポリマーの使用は又、これらのポリマー類が着色剤類の分散性又は水溶性に寄与しないという理由から調合の融通性を可能に

し、その結果、新しい種類のポリマーが、それらの分散能力とは無関係に、にじみ制御に利用できるのである。例えば、伝統的な水をベースとした顔料インクは、本質的に不溶性である顔料材料から構成される。これらの顔料は、通常、疎水性部分と親水性部分を含んでいる分散剤の使用により有効に可溶性にされた。自己分散性顔料類の利用により、本発明のポリマー類は、pH及び/又はイオン感受性であり、しかも分散能力が小さくなるよう設計することができる。

【0014】カルボキシル基のような酸性基をもつポリマー類は、pH感受性(sensitive)である。これらのカルボキシル化された、又は別法で酸性化されたポリマー類は、それらのpH依存の可溶性に基づいて溶液又は沈殿物の何れかであろう。pHが低くなり且つカルボキシル基がプロトン化状態にあると、ポリマーの可溶性は下がる。ある点で、ポリマーは不安定になり始め、溶液から効果的に滴下する。ここで使われる典型的ポリマー類は、通常、当分野で知られているアクリル系のモノマーとポリマーから成るところの、少なくとも1つのそして好ましくは多数のカルボキシル基を含有するものを含む。ポリマーの沈殿を助長し、水性ベースのインクにおける顔料の凝析を誘発するには、疎水性部分も必要となる。ポリマーが正味のアニオン電荷を帯びる時は、顔料も正味のアニオン又は非イオン電荷を帯びていなければならない。

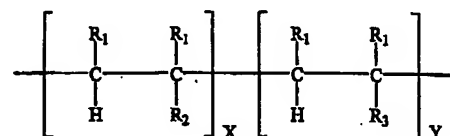
【0015】何らかの特別の理論を持ち出すまでもなく、本発明者は、インクに含まれたポリマーをページ上で強制的に不溶性にし、それから、インク中の着色剤の移動を抑制すれば、インク間のにじみを軽減させるのに役立つと考える。ポリマーを溶液から外へ出し又は沈殿させるのに使われる“強制力”は、インク含有のポリマーを適当なpHを有するか又は非相溶性イオンを含んでいる別インクと接触させることである。

ポリマー類

本発明のポリマー類は、ランダム又はブロック・コポリマーであってよい。ポリマー類は、pHの変化につれ又はある種のイオンの存在で又はその両方で沈殿するよう選択される。一般に、高めから低めへのpHの変化で沈殿するポリマー類は、酸性基と疎水基を含むモノマー類から成り；低めから高めへのpHの変化で沈殿するポリマー類は、アミン官能基と疎水性部分を含むモノマー類から成る。この発明のポリマー類の構造は：

【0016】

【化1】



【0017】ここで、R<sub>1</sub>は、H又はC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>の置換又は非

置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖から独立して選択され且つハロゲン、エステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含んでよく、好ましくは、H、CH<sub>3</sub>、ハロゲン又はハロゲン化メチル基であり；R<sub>2</sub>は、約5乃至約7.5のpK<sub>a</sub>を有するカルボン酸基であるか、又は第一、第二、又は第三アミン官能基の何れかである。R<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖であり、これらはエステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含んでよい。本発明に有用であるところのカルボン酸を含むタイプXのモノマー類の例には、限定するものではないが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸及び2-プロモアクリル酸がある。典型的には、酸性のR<sub>2</sub>モノマー類を含んでいるポリマー類は、Na、K、Li、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等の酸性塩としてインク中に存在するであろう。

【0018】本発明に有用であるところの第一、第二、又は第三アミン類を含むタイプXのモノマー類の例には、限定するものではないが、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、ブチルアミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルメタクリレート及びN-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)アクリルアミドがある。典型的には、第一、第二、及び/又は第三アミンR<sub>2</sub>モノマー類だけを含んでいるポリマー類は、Cl、Br、Iの塩、硫酸塩、硝酸塩等としてインク中に存在するであろう。本発明に有用であるところのタイプYの疎水性モノマー類には、限定するものではないが、アクリル及びメタクリル酸のメチル及びエチルエステル類；エチル-2-(プロモメチル)アクリレート類、プロピル・アクリレート類及びメタクリレート類、ブチル・アクリレート類及びメタクリレート類、イソアミル・アクリレート類、ヘキシル・アクリレート類及びメタクリレート類、シクロヘキシル・アクリレート類及びメタクリレート類及びそれらのアルキル誘導体類、エチルヘキシル・アクリレート類及びメタクリレート類、トリメチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、イソボルニル・アクリレート及びメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ブトキシエチル・アクリレート及びメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレートベンゾエート(neopentyl glycolacrylate benzoate)、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、クロトン酸のアルキルエステル類、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド及びメタクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-

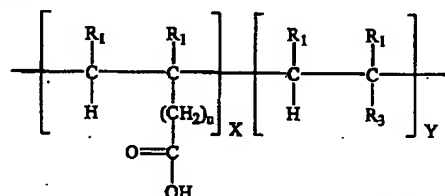
(イソブトキシメチル)アクリルアミド、メチル-2-アクリルアミド-2-メトキシアセテート、酢酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル及びスチレン等がある。本発明のポリマー類は、1より多くのX-タイプ又はY-タイプのモノマーを含み得る。

【0019】本発明のポリマーの平均分子量は、約1,000乃至約20,000、好ましくは、約1,000乃至約12,000；より好ましくは、約3,000乃至約10,000の範囲にある。上記モノマー類は、水中で可溶化されると安定であり、しかもpHの変化で又は適当なイオンとの接触で顔料を効果的に沈殿且つ凝析させるところのポリマーを提供するに十分な量で供給される。従って、有効量の上記モノマー類がポリマー鎖の部分を構成する限り他のモノマー類を含む様選択してよい。本発明のポリマー類は、調合者により選択された他のモノマー類に加えて、1つより多くのX-タイプ又はY-タイプのモノマー、又はその両方を含み得る。

【0020】好ましい態様においては、R<sub>2</sub>は、カルボン酸部分であり、従って、次の構造をもつ：

【0021】

【化2】



【0022】ここで、R<sub>1</sub>は、H又はC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖から独立して選択され且つエステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含んでよく、好ましくは、H、CH<sub>3</sub>、ハロゲン又はハロゲン化メチル基であり；nは、その基が約5乃至約7.5のpK<sub>a</sub>を有する限りにおいて0~15、好ましくは、0~約3である。R<sub>3</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖であり、これらはエステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含んでよい。

【0023】これらのポリマー類についての、酸価で測定された酸性度は、ポリマーの55-400 mg KOH/g；好ましくは、ポリマーの80-350 mg KOH/g；より好ましくは、ポリマーの80-200 mg KOH/gの範囲である。そのポリマー類が酸性基のないX-タイプのモノマーを含み且つR<sub>2</sub>基が第一、第二、及び/又は第三アミン官能基を含む時、グラム当りの塩基性窒素のmeqとして測定された、ポリマー中の塩基性窒素の量は、約1~約7 meq/gの間、好ましくは、約1.5~約6.2 meq/g及びさらにより好ましくは、約15~約3.5 meq/gの間の範囲にある。

【0024】本発明に有用であるポリマー類の次の例は、発明の範囲を制限しようとするものではない。モノ

マー比は、重量パーセントで与えられる。分子量は、上記で与えられた範囲に準拠する。例；a) 8:92 アクリル酸：アクリル酸ブチル、酸価62 mg KOH/g； b) 10:90 メタクリル酸：アクリル酸ブチル、酸価 65 mg KOH/g； c) 12:88 アクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 93 mg KOH/g； d) 14:86メタクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 91 mg KOH/g； e) 16:60:24 アクリル酸：メタクリル酸メチル：アクリル酸ヘキシル、酸価 125 mg KOH/g； f) 16:5:15:64 アクリル酸：ブチルアミノエチルメタクリル酸：オクチルアクリルアミド：メタクリル酸メチル、酸価 125 mg； g) 19:40:41 メタクリル酸：アクリル酸エチル：メタクリル酸メチル、酸価 124 mg KOH/g； h) 30:30:30 メタクリル酸：メタクリル酸メチル：メタクリル酸ベンジル、酸価 195 mg KOH/g；及び i) 44:56 アクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 325 mg KOH/g。その他の組合せも実施してよい。ある種の修正は、熟練した当業者が実行しようと思えば可能であるが、それは、依然として、発明の精神の範囲内である。

【0025】pH感受性ポリマー類の使用は、耐水性改善に導くところの、紙上でのpH変化の利用と混同しては成らない。第一に、耐水性問題は、印刷したラインにわたって水が滴下されるときの擦り汚れ(smearing)に耐えるインク的能力に関連し、一方、にじみ耐性は2つのインクが密に連続して印刷される時の1つのインクが他と混ざることを阻止するインク的能力である。1つの問題を解決しても、他に対する解決を意味しない。

【0026】他のシステムにおける耐水性の解法は、単一インクの使用を包含した。これは、所望の効果、即ち、にじみ及びハローの軽減を成し遂げるのに第二インクを使用する本発明とは対照的である。

【0027】加えて、本発明は、実質上、境界効果であるもの、即ち、問題の2つのインクの徹底したpH条件又はインクの1つにおける非相溶性イオンの存在が、2つのインクの境界で所望の効果をもたらすことに関連している。これは、他の染料ベースのインクが耐水性を獲得する方式、即ち、pHを僅か低くして、不溶性を（従って、耐水性を）生じさせる紙にブラックインクの全ドットを当てる方式とは異なるものである；例えば米国特許第4,963,189号参照。

【0028】最後に、言及しなければならないことは、pHが、例えば4の第二インクを使用することは、紙によって引き起こされる如何なるpH変化よりもpH-感受性ポリマーの溶解度についてより大きい効果が得られるということである。インクの紙誘発pH変化は、4というpHで緩衝されている流体との接触と較べて小さい。従って、紙自体のpHが耐水性の改善に寄与すると考えられるとはいえ、本発明では、第一インク中のポリマー類の不溶解をを起こさせることができるほど十分低いpH又は特定ポリマーと非相溶性であるイオンの存在を有する第二インク

が、所望の効果、即ち、にじみ及びハローの軽減を達成するために使用される。

【0029】本発明の方法によれば、1つのカラーインクの別のカラーインク中へのにじみ及びハローを軽減するためヒータ又は加熱アラテンを必要とすることがなくなり、且つそうでなければ普通紙上で滲んだり又はハローの徴候を呈したであろうインク間のにじみとハローを制御するのに特殊紙を使う必要性も排除される。

【0030】開示される特定実施例は、第一インクより低いpHを有するインクの使用に向けられているが、最初のインクより低いpHを有するインクを採用することも可能である。この場合、pH-感受性インクは、pHが高くなると沈殿するという属性を持ったものとなろう。例えば、ポリマーが、アミン基のプロトン化によってポリマー上に正の電荷を帯びることにより低いpHで溶解できる場合、それをポリマーの脱プロトン化を引き起こす高pHで緩衝された第二インクと接触させることによりポリマーを沈殿させることが可能である。この系は、非イオン性の部分又はカチオン帯電部分で又は正味の正電荷を帯びよう変性されている自己分散性顔料での何れかで分散される顔料と連携して機能するものである。

【0031】にじみに及ぼす効果は、約1乃至3のpH差で見ることができる。にじみについてのそれ以上の且つより完全な制御は、pH差が、約4乃至5単位に、さらに増加される時に起こる。しかし、これらの値は、ここに開示されたそれらよりpHに対してさらに感受性であるポリマーの使用を排除するものではない；よりpH-感受性のポリマー類を使えば、にじみのほぼ完全な制御は、4単位よりかなり低い、小さいpH差であっても起こり得るであろう。

#### 【0032】多価塩

本発明における1つの態様では、本発明のポリマー類は、第二インク中の非相溶性多価（無機又は有機）塩と相互作用する。これらの塩は、採用された濃度のインク中で溶けなければならない。多価塩として適切に用いられるカチオンには、周期表の2A族のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム及びカルシウム）；周期表の3B族の遷移金属（例えば、ランタン）；周期表の3A族からのカチオン（例えば、アルミニウム）；及びランタニド類（例えば、ネオジウム）がある。好ましくは、本発明の実施におけるカチオンとしてカルシウム及びマグネシウムを用いる。カルシウム又はマグネシウムに関して適切に用いられるアニオンには、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、安息香酸塩、ギ酸塩、及びチオシアン酸塩がある。本発明に好ましく用いられる塩は、カルシウム及びマグネシウムの硝酸塩、塩化物、及び酢酸塩である。もし使用されれば、その塩は、インクの重量で約1%～約10%、好ましくは、約1.5%～約7%、より好ましくは、約2%～約6%、の範囲の量で第二インク中に存在しなければならない。

#### 【0033】有機酸

第二インクのpH及び緩衝能力を支援するために第二インクに含まれてよい有機酸の例には、限定するものではないが、モノー、ジー、及び多官能性有機酸がある。一般に、問題としているpH-感受性ポリマーのそれに等しいか又はそれより小さい $K_p$ を有する可溶性有機酸はどれも適切に用いることができると考えられる。好ましくは、有機酸の次の種類のうちの1つを用いる：ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、それらの誘導体、及びそれらの混合物。もし使用されれば、その有機酸は、インクの重量で約1%～約10%、好ましくは、約2%～約7%、より好ましくは、約3%～約6%、の範囲の量で第二インク中に存在しなければならない。

#### 【0034】自己分散性顔料

1つのアプローチでは、インクに用いられる顔料は、自己分散性顔料である。ここでの使用に適するかかる顔料は、インクジェット印刷用として周知の化学的に変性された水分散性の全ての顔料を含む。これらの化学的変性は、全ての有機顔料を包含する顔料前駆体に水分散性を付与する。

【0035】自己分散性又は水分散性のためには、ここでの顔料類は、少なくとも1つの芳香基又はC1-C12のアルキル基と少なくとも1つのイオン基又はイオン化可能な基とを含む1つ又はより多くの有機基の付加によって変性される。イオン化可能な基は、水性媒体においてそのイオン基を形成する基である。イオン基は、アニオンでもカチオンでもよい。芳香基は、さらに置換されるか又は置換されなくてもよい。例としては、フェニル又はナフチル基があり、イオン基は、スルホン酸、スルフィン酸、ホスホン酸、カルボン酸、アンモニウム、第四アンモニウム、又はホスホニウム基である。

【0036】選択されるプロセスにより、顔料は、性質上、アニオンであってもカチオンであってもよい。市販品としては、アニオン発色団類は、通常、ナトリウム又はカルシウムのカチオンと組み合わせられ、カチオン発色団は、通常、塩化物又は硫酸塩のアニオンと組み合わせられる。

【0037】変性のため、1つの好ましい方法は、少なくとも1つの酸性官能基含有のアリールジアゾニウム塩によるカーボンブラック顔料の処理である。アリールジアゾニウム塩の例としては、スルファニル酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノナフチル酸、7-アミノ-4-ヒドロキシ-2-ナフチレンスルホン酸、アミノフェニルホウ素酸、アミノフェニルホスホン酸及びメタニル酸から作製されたものが含まれる。

【0038】アンモニウム、第四アンモニウムの基、第四ホスホニウム基、及びプロトン化アミン基は、上述したものと同一有機基に付着させてよいカチオン基の諸例

を代表するものである。

【0039】変性されたカーボンブラック顔料の議論並びに官能化基を付着する方法については、米国特許No. 5,707,432; 5,630,868; 5,571,311;及び5,554,739参照。

【0040】次の顔料は、発明の実施に有用である；但し、この一覧は発明を限定しようとするものではない。次の顔料は、Cabotから入手可能：Monarch（商標名）1400, Monarch（商標名）1300, Monarch（商標名）1100, Monarch（商標名）1000, Monarch（商標名）900, Monarch（商標名）880, Monarch（商標名）800, 及びMonarch（商標名）700, Cab-O-Jet（商標名）200及びCab-O-Jet（商標名）300。次の顔料はColumbianから入手可能：Raven 7000, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, 及びRaven 3500。次の顔料はDegussaから入手可能：Color Black FW 200, Color Black FW 2, Color Black FW 2V, Color Black FW 1, Color Black FW18, Color Black S160, Color Black FW S170, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4, Printex U, Printex 140U, Printex V, 及びPrintex 140V。Tioxide（商標名）R-101は、DuPontから入手可能。

【0041】本明細書における濃度は、別途指定されない限り、全て重量パーセントで表示する。全成分の純度は、インクジェット用インクとして正常な業務実践に用いられるそれである。

#### 【0042】インクジェット用インクビヒクル

本発明のインク組成は、着色剤類、にじみ及びハロー制御用ポリマー類、及びインクビヒクルから成る。インク類及びそれらの性質についての議論に関しては、The Printing Manual, 5<sup>th</sup> ed. Leach et al. (Chapman and Hall, 1993)参照。米国特許No. 2,833,736; 3,607,813; 4,104,061; 4,770,706;及び5,026,755も参照。

【0043】本発明の実施に有用なインクの代表的な調合は、着色剤（約0.001%～10 wt%）、1つ以上の共溶媒（0.01～約50 wt%）、1つ以上の水溶性界面活性剤類／両親媒性物類（0～約40、好ましくは、約0.1～約5 wt%）、1つ以上の高分子量コロイド類（0～約3 wt%）、及び水（バランス）を含む。勿論、インクセットの1つ以上のインクは、インク組成の重量で約0.1%～約10%の、好ましくは、0.1%～約3%の量で存在するにじみ及びハロー制御用ポリマー（群）を含む。

【0044】インクを調合する際、1つ以上の共溶媒をビヒクルに付加してよい。本発明の実施に使用される共溶媒の種類としては、限定するものではないが、脂肪族アルコール類、芳香族アルコール類、ジオール類、グリコールエーテル類、ポリ（グリコール）エーテル類、カプロラクタム類、ラクトン類、ホルムアミド類、アセトアミド類、及び長鎖アルコール類がある。本発明の実施に用いられる化合物の例としては、限定するものではないが、30炭素以下の第一級脂肪族アルコール類、30炭素

以下の第一級芳香族アルコール類、30炭素以下の第二級脂肪族アルコール類、30炭素以下の第二級芳香族アルコール類、30炭素以下の1,2-アルコール類、30炭素以下の1,3-アルコール類、30炭素以下の1,5-アルコール類、エチレングリコールアルキルエーテル類、プロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリ(エチレングリコール)アルキルエーテル類、ポリ(エチレングリコール)アルキルエーテル類の比較的高い同族体類、ポリ(プロピレングリコール)アルキルエーテル類、ポリ(プロピレングリコール)アルキルエーテル類の比較的高い同族体類、N-アルキルカプロラクタム類、未置換カプロラクタム類、置換ホルムアミド類、未置換ホルムアミド類、置換アセトアミド類、及び未置換アセトアミド類がある。本発明の実施において好ましく用いられる共溶媒の特定例には、限定するものではないが、1,5-ペンタジオール、2-ピロリドン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、3-メトキシブタノール、及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンがある。共溶媒の濃度は、約0.01~約50 wt%の範囲にあってよく、好ましくは約0.1~20 wt%である。

【0045】水溶性界面活性剤類をインクのビヒクルの調合に用いてよい。これらの界面活性剤類は、インク調合に対する自由成分として加えられるもので組み合わせたり、ここに記載のポリマー類の部分となるべく意図されるものでもない。便宜上、界面活性剤類の例を2つの範疇：(1)非イオン性及び両性及び(2)イオン性に分ける。前者の種類には、TERGITOLS (Union Carbideから市販のアルキルポリエチレンオキシド類)；TRITONS (Rohm & Haas Co.から入手可能なアルキルフェニルポリエチレンオキシド界面活性剤類)；BRIJs；PLURONICS (ポリエチレンオキシドブロックコポリマー類)；及びSURFYNOLs (Air Products市販のアセチレン系ポリエチレンオキシド類)；POE (ポリエチレンオキシド)エステル類；POEジエステル類；POEアミン類；POEアミド類；ジメチコンコポリオール類がある。置換アミノオキシド類のような両性界面活性剤は、本発明の実施において有用である。プロトン化POEアミン類のようなカチオン界面活性剤を用いてもよい。米国特許No. 5,106,416は、上に挙げたほとんどの界面活性剤類をさらに詳細に開示している。非イオン性両親媒性物質／界面活性剤類は、イオン性界面活性剤類よりさらに好ましいものである。本発明の実施において好ましく用いられる両親媒性物質／界面活性剤類には、イソヘキサデシルエチレンオキシド 20、SURFYNOL CT-111、TERGITOL 15-S-7、及びN,N-ジメチル-N-ドデシルアミノオキシド、N,N-ジメチル-N-テトラデシルアミノオキシド、N,N-ジメチル-N-ヘキサデシルアミノオキシド、N,N-ジメチル-N-オクタデシルアミノオキシド、N,N-ジメチル-N-(2-9-オクタデセニル(octadeceny)) -N-アミノオキシドのような、アミノオキシド類がある。両親媒性物質／界面活性剤類の濃度は、

0~40 wt%の、好ましくは、0.1%~3 wt%の範囲にあってよい。

【0046】光学濃度を更に改良するために、天然又は合成ソースから誘導した0~約3 wt%の間の高分子量コロイドを、任意にインク調合に付加してよい。高分子量コロイドの添加により、印刷品質が改善される。本発明の実施において用いられる高分子量コロイドの例としては、限定するものではないが、アルギン酸塩、マンヌロン酸、カラジナン、グアーガム、キサンタンガム、デキストラン、キチン、キトサン、カルボキシメチルセルロース、ニトロメチルセルロース、及びそれらの全ての誘導体が含まれる。これらのコロイドは、米国特許第5,133,803号、"High Molecular Weight Colloids for Bleed Control"に開示されている。本発明のインクにおける高分子量成分コロイドの好ましい濃度は、約0.1%~約0.75 wt%である。

【0047】本発明の要件に矛盾しないで、様々な種類の添加物をインクに採用して、特定の用途に使えるようインク組成の諸特性を最適化してよい。例えば、熟練した当業者に周知のように、殺生物剤をインク組成に入れて微生物の成長を阻害してもよい。殺生物剤の好ましい例には、Uracide™及びProxel™、及びNuocept™がある。EDTAのような金属イオン封鎖剤を含有させて重金属不純物の有害な影響を排除してよく、さらに緩衝液を用いてインクのpHを調節してもよい。粘度調節剤及び他のアクリル又は非アクリル系ポリマー類のようなその他の既知添加剤を添加してインク組成の各種特性を所望の如く改善してもよい。

【0048】インク類は、ビヒクルの各種成分を結合し且つそれらをここで議論した着色剤類及びポリマー類と混合することにより調合される。最終的なインク組成物の粘度は、約0.8~約8 cPs、好ましくは、約0.9~約4 cPsである。

【0049】インクジェット印刷の方法もここで開示する。本発明のインクは、任意の慣用のインクジェット式又はバブルジェット式又は圧電式プリンタのどれにも用いられ得る。好ましくは、当該インクは、サーマルインクジェットプリンタに使用する。インクは、典型的には、プリンタのカートリッジに充填し、任意の媒体上に印刷される。印刷に適する媒体の例には、紙、繊維類、木材、及びプラスチックが含まれる。

【0050】

#### 【実施例】実施例1

3つのブラックインクが作製される。各々は、次の共通成分：7% 2-ピロリドン、0.4% ネオペンチルアルコール、5.5% Liponics EG-1、2% Liponics EG-7、0.1% ドデカノール、0.15% Surfynol 465、0.3% Proxel GXL、3% Cab-O-Jet (商標名) (カルボン酸塩表面官能基をもつアニオン自己分散性カーボンブラック - Cabot Corp.) を含み、そして処方バランスは水である。3つのイン

クA、B及びCは、それぞれ、0、0.5及び1.0 %のNeocryl (商標名) BT-520 (酸価: ポリマーの65 mg KOH/gを有するアクリレートコポリマー、Zenecaから市販—ここでは、にじみ制御添加剤として使用) の添加を行うことで区別される。各ブラックインクのpHは、水酸化カリウムの添加によって8.5に調節される。インクは、Hewlett-Packard Deskjet (商標名) 850C型インクジェットプリンタ用に設計されたブラックインク—ジェットペンに充填される。

【0051】7.5% 2-ピロリドン、8% 1,5-ペンタンジオール、7.5% エチルヒドロキシプロパンジオール(EHPD)、5% クエン酸、1.75% Tergitol 15-S-7、4%  $\beta$ -アラニン、Na-Direct Yellow 132 染料 (1:10,000希釈でAbs = 0.12)、バランスの水を使って、イエローインクが作製される。これが、pH 4で緩衝されるインクとなる。イエローインクは、Hewlett-Packard Deskjet (商標名) 850C型インクジェットプリンタ用に設計されたカラーインク—ジェットペンのイエローチャンバーに充填される。

【0052】Union Camp Jamestown (商標名) 紙上にHewlett-Packard Deskjet (商標名) 850C型インクジェットプリンタを用いて約0.1インチ幅のブラックのラインを印刷し、その側面に上記のイエローインクの2つのイエローのボックスを隣接させて印刷(flanking)。ブラック—カラーのにじみは、目視評価系: 極めて不十分VP、不十分P、中位M、良好G、極めて良好VG及び優秀Eを使って評価する。その結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

表2 ブラック—イエロー(KY)にじみ

インク	にじみ
A	VP
B	P
C	M

【0054】このように、にじみは、低pHに緩衝されたカラーインクに隣接して印刷時、ブラックインクにこの高分子添加剤を添加することで実質的に軽減される。加えて、ブラックとイエローのブロックが互いに隣り合っ

て印刷される時、ハローの程度は、高分子添加剤がブラックに存在する時に著しく減少される。

【0055】実施例2

7% 2-ピロリドン、0.4% ネオベンチルアルコール、5.5% Liponics EG-1、2% Liponics EG-7、0.1% ドデカノール、0.15% Surfynol 465、0.3% Proxel GXL、3% Cab-O-Jet (商標名) (カルボン酸塩表面官能基をもつアニオン自己分散性カーボンブラック - Cabot Corp.)、1% Elvacite (商標名) 2669 (メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸のコポリマー、酸価: ポリマーの124 mg KOH/gを有し、ICI Acrylicsから市販—ここでは、にじみ制御添加剤として使用) を含み、そして処方バランスの水である、ブラックインクDが作製される。ブラックインクのpHは、水酸化カリウムの添加によって8.5に調節される。当該インクは、Hewlett-Packard Professional (商標名) 2000C型インクジェットプリンタ用に設計されたブラックインク—ジェットペンに充填する。

【0056】7.5% 2-ピロリドン、8% 1,5-ペンタンジオール、7.5% EHPD、5% クエン酸、1.75% Tergitol 15-S-7、4%  $\beta$ -アラニンから成る共通のビヒクル、染料及びバランス水を使って、カラーインク、シアン、マゼンタ及びイエローが作製されり。着色剤としては、約2% TMA-Direct Blue 199、Li-Acid Red 52及びNa-Direct Yellow 132染料が使用される。カラーインクは、Hewlett-Packard Professional (商標名) 2000C型インクジェットプリンタ用に設計されたカラーインク—ジェットペンに充填する。

【0057】Union Camp Jamestown (商標名) 紙上にHewlett-Packard Professional (商標名) 2000C型インクジェットプリンタを用いてインク Dと(実施例1からの)インク Aのブラックのラインを約0.1インチ幅で印刷し、その側面に上記のカラーインクセットのシアン、マゼンタ及びイエローのボックスを隣接させて印刷する。ブラック—カラーのにじみは、目視評価系: 極めて不十分VP、不十分P、中位M、良好G、極めて良好VG及び優良Eを使って評価する。その結果を表3に示す。

【0058】

【表3】

表3 ブラック—カラーにじみ

(C=シアン、M=マゼンタ、Y=イエロー、R=レッド、G=グリーン、B=ブルー及びBK=ブラック)

インク	KC	KM	KY	KR	KG	KB
A	VP	VP	VP	VP	P	P
D	E	E	E	E	E	E

【0059】このように、にじみは、低pHに緩衝されたカラーインクに隣接して印刷時、ブラックインクにこの

高分子添加剤を添加することで実質的に軽減される。加えて、ブラックのブロックが一次及び二次カラーのプロ

ックに隣接して印刷される時、ハローは、高分子添加剤がブラックに存在する時に著しく減少するか又は存在しない。

#### 【0060】実施例3

7% 2-ピロリドン、0.4% ネオペンチルアルコール、5.5% Liponics EG-1、2% Liponics EG-7、0.1% ドデカノール、0.15% Surfynol 465、0.3% Proxel GXL、着色剤としての3% Cab-O-Jet(商標名)(カルボン酸塩表面官能性をもつアニオン自己分散性カーボンブラック - Cabot Corp.)を含み、そして処方バランスは水であるブラックインクEを作製する。この実施例では、にじみ制御剤は、アクリル酸エチル：アクリル酸のモル比1：1を含む1% コポリマー(PolySciencesから市販)の添加から成り且つみ且つポリマーの325 mg KOH/gという酸価を有する。ブラックインクのpHは、水酸化カリウムの添加によって8.5に調節する。当該インクは、Hewlett-Packard Professional(商標名) 2000C型インクジェットプリン

タ用に設計されたブラックインクジェットペンに充填する。実施例2で作製したものと同じシアン、マゼンタ、イエローのカラーインクをHewlett-Packard Professional(商標名) 2000C型インクジェットプリンタ用に設計されたカラーインクジェットペンに充填する。

【0061】Union Camp Jamestown(商標名)紙上にHewlett-Packard Professional(商標名) 2000C型インクジェットプリンタを用いてインク Eと(実施例1からの)インク Aのブラックのラインを約0.1インチ幅で印刷し、その側面に上記のカラーインクセットのシアン、マゼンタ及びイエローのボックスを隣接させて印刷する。ブラックカラーのにじみは、目視評価系：極めて不十分VP、不十分P、中位M、良好G、極めて良好VG及び優良Eを使って評価する。その結果を表4に示す。

#### 【0062】

【表4】

表4 ブラックカラーのにじみ

(C=シアン、M=マゼンタ、Y=イエロー、R=レッド、G=グリーン、B=ブルー及びBK=ブラック)

インク	KC	KM	KY	KR	KG	KB
A	VP	VP	VP	VP	P	P
E	G	G	P	M	G	VG

【0063】このように、にじみは、低pHに緩衝されたカラーインクに隣接して印刷時、ブラックインクにこの高分子添加剤を添加することで実質的に軽減される。加えて、ブラックのブロックが一次及び二次カラーのブロックに隣接して印刷される時、ハローは、高分子添加剤がブラックに存在する時に著しく減少する。

#### 【0064】実施例4

7% 2-ピロリドン、0.4% ネオペンチルアルコール、5.5% Liponics EG-1、2% Liponics EG-7、0.1% ドデカノール、0.15% Surfynol 465、0.3% Proxel GXL、3% Cab-O-Jet(商標名)(カルボン酸塩表面官能性をもつアニオン自己分散性カーボンブラック - Cabot Corp.)、1% Resyn(商標名) 2669(ポリマーの65 mg KOH/gという酸価を有する、酢酸ビニル、クロトン酸塩類、及びネオデカン酸ビニルのコポリマー、National Starchから市販—ここでは、にじみ制御添加剤として使用)を含み、そして処方バランスは水であるブラックインクFを作製。ブラックインクのpHは、水酸化カリウムの添加によ

って8.5に調節する。当該インクは、Hewlett-Packard Professional(商標名) 2000C型インクジェットプリンタ用に設計されたブラックインクジェットペンに充填する。実施例2で作製したものと同じシアン、マゼンタ、イエローのカラーインクをHewlett-Packard Professional(商標名) 2000C型インクジェットプリンタ用に設計されたカラーインクジェットペンに充填する。

【0065】Union Camp Jamestown(商標名)紙上にHewlett-Packard Professional(商標名) 2000C型インクジェットプリンタを用いてインク Fと(実施例1からの)インク Aのブラックのラインを約0.1インチ幅で印刷し、その側面に上記のカラーインクセットのシアン、マゼンタ及びイエローのボックスを隣接させて印刷する。ブラックカラーのにじみは、目視評価系：極めて不十分VP、不十分P、中位M、良好G、極めて良好VG及び優良Eを使って評価する。その結果を表5に示す。

#### 【0066】

【表5】

表5 ブラックカラーのにじみ

(C=シアン、M=マゼンタ、Y=イエロー、R=レッド、G=グリーン、B=ブルー及びBK=ブラック)

インク	KC	KM	KY	KR	KG	KB
A	VP	VP	VP	VP	P	P
F	VG	VG	G	G	E	E

【0067】このように、にじみは、低pHに緩衝されたカラーインクに隣接して印刷時、ブラックインクにこの高分子添加剤を添加することで実質的に軽減される。加えて、ブラックのブロックが一次及び二次カラーのブロックに隣接して印刷される時、ハローは、高分子添加剤がブラックに存在する時に著しく減少するか又は存在しない。

#### 【0068】実施例5

7% 2-ピロリドン、0.4% ネオペンチルアルコール、5.5% Liponics EG-1、2% Liponics EG-7、0.1% ドデカノール、0.15% Surfynol 465、0.3% Proxel GXL、3% Cab-O-Jet (商標名) (カルボン酸塩表面官能性をもつアニオン自己分散性カーボンブラック - Cabot Corp.) を使ってブラックインクG及びHを作製する。インクGは1% Balance (商標名) 47を含み、インクHは1% Amphomer (商標名) LV-71を含有 (両方とも、オクチルアクリルアミド、ブチルアミノエチルメタクリル酸、及びその他のアクリル酸モノマー類のコポリマー (少なくともその中の1つは酸性モノマー) であり、それぞれ、ポリマーの140及び137 mg KOH/gという酸価を有し; 両方ともNational Starchから市販されているもので、ここでは、にじみ

制御添加剤として使用) し、処方バランスは水である。ブラックインクのpHは、水酸化カリウムの添加によって8.5に調節する。当該インクは、Hewlett-Packard Professional (商標名) 2000C型インクジェットプリンタ用に設計されたブラックインクジェットペンに充填する。実施例2で作製したものと同じシアン、マゼンタ、イエローのカラーインクをHewlett-Packard Professional (商標名) 2000C型インクジェットプリンタ用に設計されたカラーインクジェットペンに充填する。

【0069】Union Camp Jamestown (商標名) 紙上にHewlett-Packard Professional (商標名) 2000C型インクジェットプリンタを用いてインク G及びHと (実施例1からの) インク Aのブラックのラインを約0.1インチ幅で印刷し、その側面に上記のカラーインクセットのシアン、マゼンタ及びイエローのボックスを隣接させて印刷する。ブラックカラーのにじみは、目視評価系: 極めて不十分VP、不十分P、中位M、良好G、極めて良好VG及び優良Eを使って評価する。その結果を表6に示す。

【0070】

【表6】

表6 ブラックカラーのにじみ

(C=シアン、M=マゼンタ、Y=イエロー、R=レッド、G=グリーン、B=ブルー及びBK=ブラック)

インク	KC	KM	KY	KR	KG	KB
A	VP	VP	VP	VP	P	P
G	VG	VG	VG	VG	E	E
H	VG	VG	VG	VG	B	E

【0071】このように、にじみは、低pHに緩衝されたカラーインクに隣接して印刷時、ブラックインクにこれらの高分子添加剤を添加することで実質的に軽減される。加えて、ブラックのブロックが一次及び二次カラーのブロックに隣接して印刷される時、ハローは、高分子添加剤がブラックに存在する時に著しく減少する。

#### 【0072】実施例6

この実施例では、カラーインクにおける非相溶性のCa及びMgカチオンが、にじみ制御目的でブラックインク中の高分子にじみ制御剤と協同して機能するとき、ブラックインクA (実施例1)、D (実施例2)、G (実施例5)

及びH (実施例5) が使用される。インクは、Hewlett-Packard Deskjet (商標名) 850C型インクジェットプリンタ用に設計されたブラックインクジェットペンに充填する。

【0073】表7からのシアン、マゼンタ及びイエローのカラーインクは、Hewlett-Packard Deskjet (商標名) 850C型インクジェットプリンタ用に設計されたカラーインクジェットペンに充填する。

【0074】

【表7】

表7 非相溶性イオンを含むカラーインクの例

(成分は質量%)

	シアン	マゼンタ	イエロー
1,5-ペンタンジオール	8.0	8.0	-
ジエチレングリコール	-	-	4.0
2-ピロリドン	7.5	7.5	8.0
Tergitol 15-S-5	7.5	7.5	4.0
Tergitol 15-S-7	2.0	2.0	1.0
Calfax 16L-35	0.37	0.37	0.37
硫酸カルシウム4水和物	-	-	7.0
硫酸マグネシウム8水和物	6.0	6.0	-
Proxel QXL	0.2	0.2	0.2
4-モルホリンエタンスルホン酸	-	0.2	0.2
Trizma 塩基	0.2	-	-
Na Acid Blue9 (約1:10,000倍希釈)	0.158	-	-
TMA-Direct Blue189 (約1:10,000倍希釈)	0.080	-	-
Reactive Red 180 (約1:10,000倍希釈)	-	0.80	-
Li-Acid Red 52 (約1:10,000倍希釈)	-	0.135	-
TMA-Acid Yellow 23 (約1:10,000倍希釈)	-	-	0.128
pH	8.0	7.0	6.5

【0075】Union Camp Jamestown (商標名) 紙上にHewlett-Packard Deskjet (商標名) 850C型インクジェットプリンタを用いて約0.1インチ幅のブラックのラインA、D、G及びHを印刷し、その側面に上記のカラーセットのシアン、マゼンタ、イエローのボックスを隣接させて

印刷する。ブラックカラーのにじみは、目視評価系：極めて不十分VP、不十分P、中位M、良好G、極めて良好V G及び優良Eを使って評価する。その結果を表8に示す。

【0076】

【表8】

表8 ブラックカラーのにじみ

(G=シアン、M=マゼンタ、Y=イエロー、R=レッド、G=グリーン、B=ブルー及びBK=ブラック)

インク	KC	KM	KY	KR	KG	KB
A	VP	VP	VP	P	P	M
D	G	M	M	B	E	E
G	G	G	G	VG	VG	VG
H	G	VG	VG	E	E	E

【0077】このように、のにじみは、高分子にじみ制御剤の沈殿を生ずるところのカチオンを含んでいるカラーインクに隣接して印刷される時は、ブラックインクにこれらの高分子添加剤を添加することで実質的に軽減される。加えて、ブラックのブロックが一次及び二次カラーのブロックに隣接して印刷される時、ハローは、高分子添加剤がブラックに存在する時に著しく減少する。

## 【0078】産業上の応用性

のにじみを軽減し且つハローを制御する方法は、2つ以上のインクを包含するインクジェット印刷の応用分野において、その用途を見出すことが期待される。

【0079】以上、インクジェットペンから印刷媒体上

に少なくとも2つの異なるインクで印刷する際のにじみの軽減及びハローの制御方法が開示された。種々の変更並びに修正は、発明の精神から逸脱することなく実行でき、且つ該変更及び修正の全ては、添付特許請求の範囲で定められた発明の範囲内に帰属するものと考えられるということは、熟練した当業者には明らかとなろう。

【0080】以下、本発明及びその実施態様を要約して示す。

【0081】1. 第一インクと第二インクから成るインクジェット印刷用のインクジェット用インクセットにおいて、前記第一インクが少なくとも1つのpH-感受性ポリマーを含有し且つ前記第二インクが多価塩を含有する

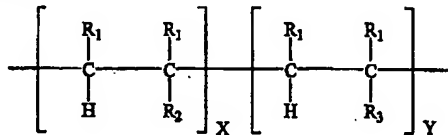
か又は適当なpHを有して、前記第一インクと前記第二インクが印刷媒体上で接触する時に前記第一インク中の前記ポリマーが前記印刷媒体上に沈殿/凝析するようにしたことを特徴とするインクジェット用インクセット。

【0082】2. 前記第一インクが自己分散性顔料を含有することを特徴とする上項1のインクジェット用インクセット。

【0083】3. 前記ポリマーが、次の基本構造:

【0084】

【化3】



【0085】(式中、 $R_1$ は、H又は $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖から独立して選択され、任意に、ハロゲン、エステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含み、好ましくは、 $R_1$ は、H、 $CH_3$ 、ハロゲン又はハロゲン化メチル基、又はそれらの混合物から独立して選択され； $R_2$ は、約5乃至約7.5の $pK_a$ を有するカルボン酸基を含む部分、第一、第二、又は第三アミン、又はそれらの混合物から成る群から選択され；そして $R_3$ は、 $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖であり、任意にエステル、エーテル、アミン又はアミド官能基(含有)を有するモノマー類から構成され、前記モノマー類は、水に溶解時安定なポリマーを生成できる程の十分な量で存在し、しかも、前記第二インクと接触すると沈殿/凝析することを特徴とする上項2のインクジェット用インクセット。

【0086】4. 前記ポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、2-ブロモアクリル酸、及びそれらの混合物から選択されたカルボン酸官能基を有するモノマーを含有し；酸価で測定して、ポリマーの55乃至400 mg KOH/gという酸度を有することを特徴とする上項3のインクジェット用インクセット。

【0087】5. 前記ポリマーが、アミン官能基を含み且つ2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、ブチルアミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、及びそれらの混合物から成る群から選択され；且つグラム当りの塩基性窒素のmeqとして測定した前記ポリマー中の塩基性窒素の量が1乃至7 meq/gであることを特徴とする上項3のインクジェット用インクセット。

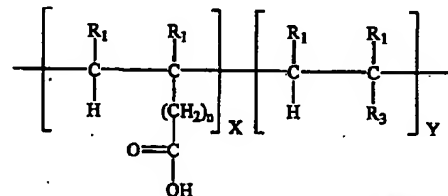
【0088】6. 前記ポリマーが、アクリル及びメタ

リル酸のメチルエステル類及びエチルエステル類；エチル-2-(プロモメチル)アクリレート類、プロピルアクリレート類、プロピルメタクリレート類、ブチルアクリレート類、ブチルメタクリレート類、イソアミルアクリレート類、ヘキシルアクリレート類、ヘキシルメタクリレート類、シクロヘキシルアクリレート類、シクロヘキシルメタクリレート類、シクロヘキシル・アクリレート類及びメタクリレート類のアルキル誘導体類、エチルヘキシルアクリレート類、エチルヘキシルメタクリレート類、トリメチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレートベンゾエート、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、クロトン酸のアルキルエステル類、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド及びメタクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-(イソブトキシメチル)アクリルアミド、メチル-2-アクリルアミド-2-メトキシアセテート、酢酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、スチレン、及びそれらの混合物から成る群から選択された疎水性モノマー類を含有することを特徴とする上項3のインクジェット用インクセット。

【0089】7. 前記ポリマーが、次の基本構造:

【0090】

【化4】



【0091】(式中、 $R_1$ は、H又は $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖から独立して選択され、任意に、エステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含み； $n$ は、その基が約5乃至約7.5の $pK_a$ を有する限りにおいて0~15であり；且つ $R_3$ は、 $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖であり、任意に、エステル、エーテル、アミン又はアミド官能基(含有)を有するモノマー類から構成されることを特徴とする上項3のインクジェット用インクセット。

【0092】8. 前記第二インクが多価塩を含み、前記塩が、周期表の2A族のアルカリ土類金属；周期表の3B族

の遷移金属；周期表の3A族からのカチオン類；ランタニド類；及びそれらの混合物から成る群から選択され；前記塩が前記第二インクの重量で1%~10%の範囲の量で存在し；前記多価塩が、マグネシウム、カルシウム、ランタン、アルミニウム、ネオジム、及びそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする上項1のインクジェット用インクセット。

【0093】9. 前記第二インクが有機酸緩衝剤を含み、前記有機酸は前記第一インクの前記pH-感受性ポリマーのそれに等しいか又はそれより小さい $pK_a$ を有し、且つ前記第二インクは、インクの重量で、1%~10%の前記有機酸を含むことを特徴とする上項1のインクジェット用インクセット。

【0094】10. 前記有機酸が、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、それらの誘導体、及びそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする上項9のインクジェット用インクセット。

【0095】11. 前記ポリマー類が、a) 8:92 アクリル酸：アクリル酸ブチル、酸価 62 mg KOH/g；b) 10:90 メタクリル酸：アクリル酸ブチル、酸価 65 mg KOH/g；c) 12:88 アクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 93 mg KOH/g；d) 14:86 メタクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 91 mg KOH/g；e) 16:60:24 アクリル酸：メタクリル酸メチル：アクリル酸ヘキシル、酸価 125 mg KOH/g；f) 16:5:15:64 アクリル酸：ブチルアミノエチルメタクリル酸：オクチルアクリルアミド：メタクリル酸メチル、酸価 125 mg；g) 19:40:41 メタクリル酸：アクリル酸エチル：メタクリル酸メチル、酸価 124 mg KOH/g；h) 30:30:30 メタクリル酸：メタクリル酸メチル：メタクリル酸ベンジル、酸価 195 mg KOH/g；i) 44:56 アクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 325 mg KOH/gから成る群から選択されることを特徴とする上項3のインクジェット用インクセット。

【0096】12. 前記第一インク及び前記第二インクが、さらに、インクジェット用ビヒクルで調合されることを特徴とする上項1のインクジェット用インクセット。

【0097】13. 印刷媒体上の少なくとも2つの異なったインク間のにじみ及びハローを軽減する方法において、前記の少なくとも2つの異なったインクは第一インク組成と第二インク組成を含有し；前記方法が：

a) pH-感受性ポリマーを含有するよう前記第一インクを調合するステップと；  
b) 前記pH-感受性ポリマーと非相溶性である多価塩の十分な量又は前記第二インクが適当なpHを有する様な有機酸の十分な量を含有するよう前記第二インクを調合するステップを含んで成り、前記インクが印刷媒体上で印刷

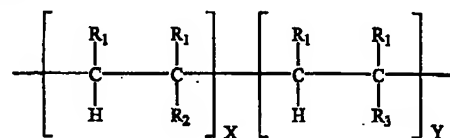
され且つ接触する時に前記第一インク中の前記ポリマーが前記印刷媒体上に沈殿/凝析するようにして、前記第一インクの前記第二インク中への移入の軽減を行わせ、よって、前記の少なくとも2つのインク間のにじみとハローを軽減するようにしたことを特徴とするにじみ及びハローの軽減方法。

【0098】14. 前記第一インクが自己分散性顔料を含み且つ前記第一インク及び前記第二インクが、さらに、インクジェット用ビヒクルで調合されることを特徴とする上項13のにじみ及びハローの軽減方法。

【0099】15. 前記ポリマーが、次の基本構造：

【0100】

【化5】



【0101】(式中、 $R_1$ は、H又は $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖から独立して選択され、任意に、ハロゲン、エステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含み； $R_2$ は、約5乃至約7.5の $pK_a$ を有するカルボン酸基を含む部分、第一、第二、又は第三アミン、又はそれらの混合物から成る群から選択され；そして $R_3$ は、 $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖であり、任意に、エステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含有)を有するモノマー類から構成され、前記モノマー類は、水に溶解時安定なポリマーを生成できる程の十分な量で存在し、しかも、前記第二インクと接触すると沈殿/凝析することを特徴とする上項14のにじみ及びハローの軽減方法。

【0102】16. 前記ポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、2-ブロモアクリル酸、及びそれらの混合物から選択されたカルボン酸官能基を有するモノマーを含有し；酸価で測定して、ポリマーの55乃至400 mg KOH/gという酸度を有することを特徴とする上項15のにじみ及びハローの軽減方法。

【0103】17. 前記ポリマーが、アミン官能基から成り且つ2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、ブチルアミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、及びそれらの混合物から成る群から選択され；且つグラム当りの塩基性窒素のmeqとして測定した前記ポリマー中の塩基性窒素の量が1乃至7 meq/gであることを特徴とする上項15のにじみ及びハローの軽減方法。

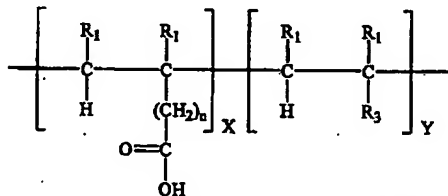
【0104】18. 前記ポリマーが、アクリル及びメタク

リル酸のメチルエステル類及びエチルエステル類；エチル-2-(ブロメチル)アクリレート類、プロピルアクリレート類、プロピルメタクリレート類、ブチルアクリレート類、ブチルメタクリレート類、イソアミルアクリレート類、ヘキシルアクリレート類、ヘキシルメタクリレート類、シクロヘキシルアクリレート類、シクロヘキシルメタクリレート類、シクロヘキシル・アクリレート類及びメタクリレート類のアルキル誘導体類、エチルヘキシルアクリレート類、エチルヘキシルメタクリレート類、トリメチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレートベンゾエート、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、クロトン酸のアルキルエステル類、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド及びメタクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-(イソブトキシメチル)アクリルアミド、メチル-2-アクリルアミド-2-メトキシアセテート、酢酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、スチレン、及びそれらの混合物から成る群から選択された疎水性モノマー類を含有することを特徴とする上項15のにじみ及びハローの軽減方法。

【0105】19. 前記ポリマーが、次の基本構造：

【0106】

【化6】



【0107】(式中、 $R_1$ は、H又は $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖から独立して選択され、任意に、エステル、エーテ

ル、アミン又はアミド官能基を含み； $n$ は、その基が約5乃至約7.5の $pK_a$ を有する限りにおいて0~15であり；且つ $R_3$ は、 $C_1-C_{18}$ の置換又は非置換、分枝又は非分枝の、アルキル、芳香族、又は環状鎖であり、任意に、エステル、エーテル、アミン又はアミド官能基を含有する)を有するモノマー類から構成されることを特徴とする上項15のにじみ及びハローの軽減方法。

【0108】20. 前記第二インクが多価塩を含み、前記塩が、周期表の2A族のアルカリ土類金属；周期表の3B族の遷移金属；周期表の3A族からのカチオン類；ランタニド類；及びそれらの混合物から成る群から選択され；前記塩が前記第二インクの重量で1%~10%の範囲の量で存在し；好ましくは、前記多価塩が、マグネシウム、カルシウム、ランタン、アルミニウム、ネオジム、及びそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする上項15のにじみ及びハローの軽減方法。

【0109】21. 前記第二インクが有機酸緩衝剤を含み、前記有機酸は前記第一インクの前記pH-感受性ポリマーのそれに等しいか又はそれより小さい $pK_a$ を有し、且つ前記有機酸が、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、それらの誘導体、及びそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする上項15のにじみ及びハローの軽減方法。

【0110】22. 前記ポリマー類が、a) 8:92 アクリル酸：アクリル酸ブチル、酸価 62 mg KOH/g；b) 10:90 メタクリル酸：アクリル酸ブチル、酸価 65 mg KOH/g；c) 12:88 アクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 93 mg KOH/g；d) 14:86 メタクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 91 mg KOH/g；e) 16:60:24 アクリル酸：メタクリル酸メチル：アクリル酸ヘキシル、酸価 125 mg KOH/g；f) 16:5:15:64 アクリル酸：ブチルアミノエチルメタクリル酸：オクチルアクリルアミド：メタクリル酸メチル、酸価 125 mg；g) 19:40:41 メタクリル酸：アクリル酸エチル：メタクリル酸メチル、酸価 124 mg KOH/g；h) 30:30:30 メタクリル酸：メタクリル酸メチル：メタクリル酸ベンジル、酸価 195 mg KOH/g；i) 44:56 アクリル酸：アクリル酸エチル、酸価 325 mg KOH/gから成る群から選択されることを特徴とする上項15のにじみ及びハローの軽減方法。